Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

Philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

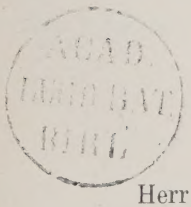
Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Freitag, den 22. Dezember 1905, mittags 12½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Max Knoch.



Opponenten:

Herr Dr. phil. **Herbert Fischer,**

Herr cand. phil. **Arthur Guttmann.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1905.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät der Universität Breslau.

Referent: Geheimrat Prof. Dr. **Ladenburg.**

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1903/04, Sommersemester 1904 und Wintersemester 1904/05 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. Ladenburg

für das mir während meiner Studienzeit bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

Zu besonderem Dank fühle ich mich meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Privatdozenten Dr. W. Herz

verpflichtet für die Anregung zu vorliegender Arbeit sowie für das Interesse, mit dem er stets meine Studien gefördert hat.

Vor allem gebührt mein ganz besonderer Dank meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Hintze,

durch dessen ausserordentliches Wohlwollen und Interesse meine Studien eine wesentliche Förderung erfahren haben.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0101

Einleitung.

Schon seit Jahrhunderten hat die Löslichkeit der Stoffe das Interesse der Forscher erregt. Dass die gelösten Stoffe vornehmlich an chemischen Reaktionen beteiligt sind, war bereits den Alchemisten nicht unbekannt, und der Satz: corpora non agunt, nisi soluta entsprach einer richtigen Erkenntnis sehr wichtiger Tatsachen. Dass aber die Wichtigkeit nicht nur der Löslichkeit überhaupt, sondern auch der quantitativen Verhältnisse, die dabei eine Rolle spielen, schon länger bekannt ist, als allgemein angenommen wird, geht aus einer Lebensbeschreibung des halbvergessenen russischen Gelehrten Lomonossow hervor, die Mentschutkin[1]) im April dieses Jahres veröffentlicht hat.

Lomonossow (1711—1765) hatte die Absicht, Kenntnisse von den Lösungen zu gewinnen, und er benutzte dazu die induktive Methode des Experimentes, ebenso wie wir es heut zu tun gewohnt sind, und so finden wir bereits in der Mitte des achtzehnten Jahrhunderts ein grosses Tatsachenmaterial über die Erscheinung der Löslichkeit zusammengetragen, das etwa die folgenden Punkte umfasst:

a) Die Menge verschiedener Salze, die das Wasser bei verschiedenen Temperaturen auflöst,

b) die Dichtigkeit der Lösungen,

c) die Volumänderung beim Auflösen,

d) das Sinken der Temperatur beim Auflösen,

---

[1]) Annalen der Naturphilosophie **4**. 220.

e) Ausdehnung der Lösungen von 0^0 bis zu ihrem Siedepunkte,

f) Bestimmung der Siedetemperatur der Lösungen,

g) Wärmekapazität der Lösungen,

h) Löslichkeit der Salze in gesättigten Lösungen anderer Salze,

i) Temperatur des Gefrierens der Lösungen.

Von diesem grossen Plane hat Lomonossow freilich nur einen Teil ausführen können; aber seine Arbeiten, wenn auch heute natürlich überholt, beweisen, wie sehr die Erscheinung der Löslichkeit die Aufmerksamkeit bereits damals erregt hat.

Mehr oder minder genaue Angaben über die Löslichkeit der verschiedenen Stoffe finden wir während des neunzehnten Jahrhunderts in zahlreichen Abhandlungen vor. Zu einer exakten Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse konnte man allerdings erst in neuerer Zeit gelangen, sobald man verstand, mit Hilfe des Thermostaten und Thermoregulators eine weitgehende Genauigkeit in der Konstanz der Temperatur zu erreichen. —

Die Löslichkeit eines Stoffes ist eine konstante Grösse, welche ausser durch die Art des Lösungsmittels bestimmt wird durch die Temperatur und, wenn auch nicht bedeutend, so doch nachweislich durch den Druck.

Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur ist eine so allgemein bekannte Tatsache, dass es nicht nötig ist, hierfür Beispiele anzugeben. Weniger bekannt ist der Einfluss des Druckes.

Die Abhängigkeit vom Druck wurde zunächst von Favre[1]) dahin erklärt, dass sie durch die bei Druckerhöhung stets beobachtete Temperaturerhöhung hervorgerufen wurde. Im Gegensatz dazu stellte K. Möller[2]) fest, dass ein solcher Einfluss unabhängig von Temperaturänderungen besteht, welcher bald die Löslichkeit vermehrt, bald sie vermindert.

---

[1]) Ostwald, Allgemeine Chemie I. 1044 Leipzig (1891.)

[2]) Pogg. Ann. **117**, 386. (1862.)

Aus seinen Versuchsdaten möge nachstehende Uebersicht, in welcher die in 100 Teilen Wasser gelöste Salzmenge angegeben ist und p den Druck und t die Temperatur bedeutet, als Beleg dienen:

Chlornatrium:

p = 1	p = 20	p = 40	t.
35,59	35,79	35,95	0°
35,72	35,84	—	9°
35,70	35,84	35,87	15°
35,78	35,82	—	20°
35,81	35,99	—	25°
36,01	36,10	—	30°

Kaliumsulfat:

p = 1	p = 20	p = 30	t.
7,31	7,68	7,69	0°
10,19	10,43	—	15,5°
10,32	10,54	—	16,2°

Natriumsulfat:

p = 1	p = 20	p = 30	p = 40	t.
4,60	4,74	—	—	0°
12,76	11,88	11,77	11,53	15°

Während beim Chlornatrium und Kaliumsulfat die Löslichkeit mit dem Druck zunimmt, vermindert sie sich beim Natriumsulfat durch steigenden Druck. Ausserdem ist beim Chlornatrium zu bemerken, dass der Einfluss des Druckes um so geringer wird, je höher die Temperatur ist.

Aehnlich sind die Resultate, welche Sorby[1]) erhielt; ein Fortschritt zeigt sich aber insofern, als er die Zu- resp. Abnahme der Löslichkeit bei steigendem Druck mit den

[1]) Proc. Roy. Soc. **12**. 538. (1863) citiert aus Jahresber. **1863**. 94.

Volumänderungen in Zusammenhang brachte, welche beim Ausscheiden der Salze aus ihren Lösungen stattfinden. Ist die Auflösung des Salzes von Ausdehnung begleitet, wie beim Salmiak, also die Ausscheidung mit Kontraktion verbunden, so nimmt die Löslichkeit ab, wenn das Volumen durch äusseren Druck vermindert wird; findet dagegen wie in den meisten Fällen bei der Auflösung eine Kontraktion, bei der Ausscheidung also eine Ausdehnung statt, so nimmt mit wachsendem Druck die Löslichkeit zu. Sorby bestätigte diese Sätze einerseits am Chlorammonium, von welchem eine unter normalem Druck bei 20° gesättigte Lösung bei 164 Atmosphären Druck 1,045% des gelösten Salzes verlor, andrerseits an Chlornatrium, Kupfersulfat und anderen Salzen.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit eines festen Stoffes in einem Lösungsmittel hat man es stets zu tun mit einem System von drei Phasen, nämlich dem nach längerem Schütteln noch ungelösten, festen Körper, seiner gesättigten Lösung und dem darüber befindlichen Gasraum.

Für die Systeme[1]), die sich beim Zusammenbringen verschiedener Phasen schliesslich bilden, gilt allgemein der Satz, dass der Gleichgewichtszustand zwischen den einzelnen Phasen von ihrer Gewichtsmenge unabhängig ist. Vom molekulartheoretischen Standpunkte lässt sich dieser Satz folgendermassen deuten: Das Gleichgewicht stellt nicht das völlige Aufhören chemischer Umsetzungen dar, sondern bedeutet den Zustand, bei dem der Umsatz nach beiden Richtungen in jedem Augenblick und jedem Punkte gleich gross geworden ist. Die Kräfte, die eine Reaktion zwischen zwei Phasen bewirken, besitzen, wie alle Molekularkräfte, nur eine geringe Wirkungssphäre und sinken bei messbaren Entfernungen schnell auf Null herab. Es wird also der Austausch der Molekeln nur durch die in nächster Nähe der Trennungsfläche zweier Phasen wirkenden Mole-

---

[1]) Nach W. Herz. Chem. Verwandtschaftslehre Stuttgart (1903).

kularkräfte bedingt und völlig unabhängig sein von der Form und Ausdehnung, welche die beiden Phasen zu beiden Seiten der Trennungsfläche zeigen.

Diese Erscheinungen lassen sich sowohl auf physikalische als auch auf chemische Vorgänge anwenden. Ein heterogenes „physikalisches“ System erhält man, wenn man einen Stoff in verschiedenen Aggregatzuständen betrachtet, z. B. Wasser und Wasserdampf. Der sich einstellende Gleichgewichtszustand wird durch die Menge gebildeten Wasserdampfes oder den Dampfdruck gemessen, und es zeigt sich, dass bei einer bestimmten Temperatur die Tension des Wasserdampfes konstant und unabhängig sowohl von der Wassermenge als auch der Grösse des Gasraumes ist. Dagegen ist der Gleichgewichtszustand von der Temperatur abhängig, und es entspricht jeder bestimmten Temperatur ein ganz bestimmter Druck. Ein diesem physikalischen Gleichgewicht entsprechendes chemisches System liegt bei der Zersetzung des kohlensauren Calciums vor:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Die Zersetzung des Calciumkarbonats hängt von der Temperatur ab, und auch hier entspricht ganz unabhängig von der Menge der Phasen einer jeden Temperatur ein bestimmter Gasdruck.

Ueber die Möglichkeit des Zustandekommens heterogener Gleichgewichte handelt eine Regel, welche von Gibbs[1]) zuerst entwickelt worden ist und die Phasenregel genannt wird. Die Ableitung derselben erfolgt hier in einer von Nernst[2]) gegebenen Form:

Ein heterogenes System möge aus y-Phasen bestehen, zu dessen Aufbau mindestens n verschiedene Molekelgattungen gehören. Greifen wir eine Phase heraus, in welcher sämtliche n Molekelgattungen vorhanden sind, wie z. B. eine

---

[1]) Trans. Conn. Acad. **3**, 108 und 343. Deutsch von W. Ostwald, Leipzig (1892).

[2]) Nernst, Theoretische Chemie. IV. Auflage 599.

flüssige Phase, in der jede Molekelgattung infolge der — allerdings häufig sehr kleinen — Löslichkeit zugegen ist. Die Konzentrationen der n Molekelgattungen in der Phase seien c_1, c_2 etc. bis c_n. Die Zusammensetzung der Phase ändert sich nun in eindeutiger Weise, wenn wir die Temperatur T, den Druck p oder die Konzentration verändern. Es muss also eine Gleichung geben, welche c_1, c_2 . . . , . c_n, T und p mit einander so verknüpft, dass mit einer Variation einer dieser Grössen eine Variation der übrigen verbunden ist. Betrachten wir unter F_1 das Symbol einer beliebigen Funktion der betrachteten Variablen, so ist:

$$F_1 (c_1, c_2 \ldots . c_n, p, T) = 0.$$

Durch die Zusammensetzung einer Phase ist nun aber auch die aller anderen bestimmt, denn alle Phasen, die mit der ersten im Gleichgewicht stehen, müssen es auch untereinander sein, was nur bei bestimmten Konzentrationen möglich ist. Daher müssen also die Zusammensetzungen aller Phasen eindeutige Funktionen der gleichen Variablen sein, so dass für alle dieselbe Zustandsgleichung:

$$F(c_1, c_2 \ldots . c_n, p. T) = 0$$

gilt; derartige Zustandsgleichungen existieren ebensoviele als Phasen vorhanden sind, also y. Die Zahl der Variablen c_1, c_2 . . . . c_n, p und T beträgt $n + 2$. Damit die $n+2$ Variablen durch y Zustandsgleichungen eindeutig bestimmt werden, muss die Zahl der Gleichungen ebenso gross wie die der Variablen sein:

$$y = n + 2.$$

Dies besagt aber: Wenn n-Molekelgattungen in $n + 2$ Phasen reagieren, so kann ein Gleichgewichtszustand zwischen ihnen nur bei eindeutig bestimmten Bedingungen des Druckes und der Temperatur und nur bei ganz bestimmten Konzentrationsbedingungen der einzelnen Phasen bestehen. Es ist also die Koexistenz der $n + 2$ Phasen nur bei einem bestimmten Punkte möglich. — Damit ein vollständiges Gleichgewicht besteht, d. h. für ein endliches Intervall zu jedem

Werte der Temperatur T ein bestimmter Wert des Gleichgewichtsdruckes p und natürlich auch eine ganz bestimmte Zusammensetzung der einzelnen Phasen gehört, müssen wir eine Gleichung weniger besitzen, als Variable vorhanden sind, also

$$y = n + 1.$$

Diese Gleichung ist der mathematische Ausdruck für die Phasenregel, welche sagt, dass in einem vollständigen Gleichgewicht eine Phase mehr vorhanden sein muss, als die Zahl der reagierenden Molekelgattungen beträgt.

Ist schliesslich

$$y > n + 1$$

so ist unter gegebenen Druck- und Temperaturverhältnissen die Zusammensetzung aller Phasen mehr oder weniger unbestimmt, und es kann kein vollständiges Gleichgewicht mehr auftreten.

Man kann diese Gesetzmässigkeiten auch noch folgendermassen ausdrücken: n-Stoffe können in Maximo $n + 2$ Phasen bilden, welche aber nur bei ganz bestimmten Werten des Druckes und der Temperatur koexistieren können. Der Temperaturpunkt, bei welchem diese Koexistenz der $n + 2$ Phasen möglich ist, heisst der Uebergangspunkt. So kann z. B. Wasser (1 Stoff) höchstens in $1 + 2$ gleich 3 Phasen auftreten: Eis — Wasser — Dampf. Diese drei Phasen bestehen nebeneinander nur bei einem ganz bestimmten Drucke und einer ganz bestimmten Temperatur; es ist dies die Temperatur 0,0077°, wo das Eis unter seinem Dampfdrucke (4,57 mm) schmilzt, und wo das schmelzende Eis mit dem gefrierenden Wasser und dem Wasserdampf koexistent ist. Ueber diesem Temperaturpunkt verschwindet das Eis, unter demselben das Wasser. Bilden n-Stoffe $n + 1$ Phasen, so sind die Phasen koexistent bei sehr vielen Temperaturen und Drucken, aber es gehört zu jeder Temperatur ein bestimmter Druck und umgekehrt. Bildet z. B. das Wasser zwei Phasen, so können zwischen Wasser und Wasserdampf bei sehr vielen Temperaturen und sehr vielen Drucken

Gleichgewichte bestehen, aber zu jeder Temperatur gehört ein bestimmter Druck.

Bilden n Stoffe n Phasen und weniger, so ist das Gleichgewicht bei verschiedenen Drucken und Temperaturen, sowie bei wechselnden Konzentrationen möglich.

Diese Verhältnisse lassen sich schliesslich noch in der folgenden Weise aussprechen:

Bilden n Stoffe $n + 2$ Phasen, so ist das Gleichgewicht eindeutig bestimmt, und wir haben keine Freiheit mehr. Bilden n Stoffe $n + 1$ Phasen, so kann beim Gleichgewicht Druck oder Temperatur beliebig variieren, wir haben eine Freiheit. Bilden n Stoffe n Phasen und weniger, so wächst die Zahl der Freiheiten noch weiter.

Bei den gewöhnlich angestellten Löslichkeitsversuchen eines Stoffes in einem Lösungsmittel hat man zwei Stoffe und drei Phasen. Man kann diese Löslichkeiten also bei verschiedenen Temperaturen oder Drucken bestimmen, erhält aber für jede Temperatur resp. jeden Druck einen bestimmten Wert. — Wendet man dagegen ein Gemisch zweier Lösungsmittel an, so sind vorhanden 3 Stoffe (der feste Körper und die beiden Lösungsmittel) und im allgemeinen nur 3 Phasen. In diesem Falle kann man also nicht nur die Temperatur oder den Druck variieren, sondern auch die Mischungsverhältnisse, d. h. die Konzentrationen in der Lösung. In dieser Weise wurden die folgenden Löslichkeitsversuche angestellt, bei denen die Temperatur festgelegt, der Druck als konstant angenommen ist, und so nur noch eine Variable, nämlich das Mischungsverhältnis der beiden Lösungsmittel verbleibt. — Anders verhält es sich aber, sobald der gelöste Stoff eine Entmischung („Aussalzen“) verursacht. In diesem Falle bilden sich zwei mit einander nicht mischbare flüssige Phasen, im ganzen also 4 Phasen, und da die Anzahl der Stoffe 3 geblieben ist, so verbleibt nur noch eine Freiheit nämlich die der Temperatur oder des Druckes. Auch für diesen Fall bietet der nachfolgende experimentelle Teil einige Beispiele.

Experimenteller Teil.

I. Löslichkeit in Acetonwassergemengen.

Obgleich Aceton als Lösungsmittel schon häufig von verschiedenen Autoren zu physikalisch-chemischen Messungen benutzt worden ist, liegen dennoch bis jetzt keine systematischen Untersuchungen über Löslichkeiten in Acetonwassergemengen vor.

Löslichkeit von Kaliumchlorid.

Bei allen Löslichkeitsbestimmungen wurde das aus der Bisulfitverbindung hergestellte Aceton von Kahlbaum verwendet. Ebenso waren die bei den Versuchen benützten Salze reine Präparate von Kahlbaum, die teilweise noch umkrystallisiert wurden.

Zur Ausführung der Löslichkeitsbestimmungen des Kaliumchlorids wurde im Thermostaten bei 20° zwei Tage lang geschüttelt. Die Bestimmung des gelösten Salzes erfolgte durch Titration der Cl'-Ionen durch Ag'-Ionen mit Chromationen als Indikator. In der folgenden Tabelle steht unter „Wasser“ die in 100 ccm Lösungsmittel enthaltene Kubikcentimetermenge Wasser, unter „Aceton“ die entsprechende Kubikcentimetermenge Aceton, unter „KCl“ die Millimolmenge KCl in 100 cc Lösung und unter λ die spezifische Leitfähigkeit der Lösung bei 20°.

Wasser	Aceton	KCl	λ
100	0	410.5	0,2345
90	10	351.7	0,1882
80	20	286.6	0,1290
70	30	223.7	0,0926
60	40	166.5	0,0515
50	50	115.4	0,0365
40	60	71.2	0,0225
30	70	38.5	0,0111
20	80	12.9	$4{,}02 \cdot 10^{-3}$
10	90	2	$0{,}85 \cdot 10^{-3}$.

Die Löslichkeit des Chlorkaliums sinkt mit wachsendem Acetonzusatz und ist in reinem Aceton so gering geworden, dass sie nicht mehr bestimmt werden konnte.

Löslichkeit von Kaliumbromid.

Die Angaben beziehen sich auf 25°. Die Bestimmung erfolgte, wie bei den entsprechenden Versuchen mit Kaliumchlorid, durch Titration der Br'-Ionen mittels $Ag^{\cdot}$-Ionen mit CrO_4''-Ionen als Indikator. Die Angaben der Tabelle sind denen des ersten Versuches analog; unter „s“ stehen die spezifischen Gewichte der Lösungen bei 25° bezogen auf Wasser von 4°.

Wasser	Aceton	KBr	s
100	0	481.3	1,3793
80	20	366.7	1,2688
70	30	310.5	1,2118
60	40	259.0	1,1558
50	50	202.9	1,0918
40	60	144.9	1,0275
30	70	95.3	0,95910
20	80	46.5	0,89415
10	90	10.1	0,83400

In reinem Aceton war die Löslichkeit so gering, dass sie nicht bestimmt wurde. Die Löslichkeit entspricht völlig den Verhältnissen des Chlorkaliums.

Löslichkeit von Natriumchlorid.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen von NaCl war der analoge Verlauf wie beim Chlorkalium und Bromkalium zu erwarten. Die Versuche, in ganz gleicher Weise wie beim KCl und KBr ausgeführt, ergaben auch in der Tat zunächst das analoge Verhalten, dass die Menge des gelösten Salzes mit steigendem Acetonzusatz sank. Eine neue Erscheinung trat aber bei grösserem Acetonzusatz auf, indem zwei flüssige Phasen entstanden und Schichtenbildung deutlich wurde, was für ähnliche Fälle schon früher von verschiedener Seite[1]) beschrieben worden ist. Ebenso erhält man Schichtenbildung, wenn man von Aceton und Kochsalz ausgeht und Wasser zusetzt. Die näheren Verhältnisse sind aus der Tabelle ersichtlich, die für 20° gilt.

Wasser	Aceton	NaCl		
100	0	537,9		
90	10	464,6		
80	20	394,8		
70	30	330,1		
68	32	untere Schicht		308.5
bis	bis	2 Phasen		
13	87	obere Schicht		7.7
12	88	7,3		
11	89	5,6		
10	90	4,3		

Die Löslichkeit in reinem Aceton ist so gering, dass sie nicht mehr bestimmbar war.

Die Zusammensetzung der beiden Schichten ist während ihres ganzen Existenzintervalles konstant, da 3 Stoffe (Wasser, Aceton, Salz) in 4 Phasen (2 flüssige, Bodenkörper, Gasphase) vorhanden sind. Die Löslichkeitskurve des Kochsalzes erscheint also, wenn der Kochsalzgehalt auf der Ordinate und der Acetongehalt in 100 ccm Lösungsmittel auf der Abscisse

[1]) J. Traube und O. Neuberg, Zeitschr. ph. Ch. **1**,508. De Bruyn, Zeitschr. ph. Chem. **32**,63. Linebarger, Am. Chem. Journ. **14**,380. Snell, Journ. Phys. Chem. **2**,457.

aufgetragen werden, aus mehreren Teilen zusammengesetzt, von denen die den beiden Phasen entsprechenden als gerade Linien erscheinen.

Löslichkeit von Ammoniumchlorid.

Das Verhalten des Ammoniumchlorids entspricht dem des Natriumchlorids, indem bei gewissen Acetonwasserkonzentrationen Schichtenbildung auftritt. Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten durch Titration der Cl'-Ionen. Die Tabelle bezieht sich auf 25°; die Bezeichnungen sind dieselben wie vorher.

Wasser	Aceton		NH_4Cl	s
100	0		585,1	1,0793
90	10		534,1	1,0618
80	20		464,6	1,0451
70	30		396,7	1,0263
60	40		328,5	0,99984
53,5 bis 14,3	46,5 bis 85,7	untere 2 Phasen obere	283,7	0,97998
			18,9	0,83900
10	90		9,4	0,82740

Löslichkeit des Quecksilberchlorids.

Die Löslichkeitsbestimmungen scheiterten daran, dass sich — wenigstens in den gesättigten Lösungen — Verbindungen und Zersetzungen zu bilden scheinen. Durch Acetonzusatz wird die Menge des gelösten Sublimats gegenüber der in reinem Wasser erhöht.

Löslichkeitsbestimmung von Baryumhydroxyd.

Die Angaben beziehen sich auf 25°. Die Bestimmung des gelösten Hydroxyds erfolgte durch Titration mit Säure und Phenolphtaleïn als Indikator. Unter $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ stehen die Millimolmengen $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ in 100 ccm Lösung.

Wasser	Aceton	$\frac{Ba(OH)_2}{2}$	s
100	0	55,08	1,0479
90	10	31,84	1,0168
80	20	17,79	0,99268
70	30	9,1	0,97630
60	40	4,75	0,95605
50	50	1,54	0,93980
40	60	0,48	0,91790
30	70	0,08	0,89562

Die Löslichkeit nimmt also mit Acetonzusatz sehr rasch ab. In Gemengen, in denen der Acetongehalt mehr als 7 auf 3 Wasser betrug, war die Löslichkeit überhaupt nicht mehr zu bestimmen. Die Löslichkeit des $Ba(OH)_2$ in Wasser ist in der physikalisch-chemischen Abteilung des Breslauer Universitätslaboratoriums gleichzeitig durch Herrn Dr. R. Riedel gelegentlich der Ausführung seiner Doktorarbeit nochmals bestimmt worden; seine Bestimmung, die er mir mitteilte, steht mit der meinigen in voller Übereinstimmung.

Löslichkeit des Rohrzuckers.

Der zu den Löslichkeitsbestimmungen dienende Rohrzucker wurde derart gewonnen, dass käuflicher Kandiszucker in heissem Wasser gelöst, filtriert und die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade soweit eingedampft wurde, bis sich Kristalle abzuscheiden begannen. Nach dem Abkühlen wurde Alkohol zugefügt und gerührt, wobei sich der Zucker als fein kristallinische Masse abschied, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden durch 24 stündiges Schütteln bei 25° ausgeführt. Das Absitzen des überschüssigen Zuckers erfordert besonders in den acetonarmen Lösungen längere Zeit.

Die Bestimmung der gelösten Zuckermenge erfolgte dadurch, dass 100 ccm der Lösung auf dem Wasserbade vorsichtig und rasch erwärmt wurden, wobei das Aceton abdestillierte. Der so von Aceton fast völlig befreite Rückstand

wurde wieder auf 100 ccm aufgefüllt und das spezifische Gewicht dieser wässerigen Lösung bei 17.5° bestimmt, woraus sich nach den Brixschen Tabellen der Zuckergehalt berechnen lässt. Diese Methode — die beste, die ich schliesslich ausfindig machen konnte — liefert nicht absolut zuverlässige Werte; die Fehler betragen im Mittel 2%, können allerdings manchmal auch bis 4% steigen, wahrscheinlich weil beim Erhitzen mit Aceton Inversion auftritt.

Bei den Zuckerlösungen treten, ebenso wie beim Kochsalz und Salmiak beschrieben, bei höheren Acetonkonzentrationen zwei flüssige Phasen auf.

In der folgenden Tabelle bedeuten die Zahlen unter „Zucker" die gelösten Mengen in Grammen.

Wasser	Aceton	Zucker	s
100	0	89,8	1,3267
80	20	76,7	1,2759
70	30	72,1	1,2455
60	40	59,3	1,1967
55	45	52,5	1,1579

Bei mehr als 55 g Wasser auf 45 g Aceton beginnt die Schichtenbildung. Die untere Phase enthält 51 g Zucker und hat das specifische Gewicht 1,1522. Die obere Phase enthält nur so geringe Mengen Zucker, dass die beschriebene Bestimmungsmethode nicht mehr anwendbar war, sondern ich liess 100 ccm Lösung im Vakuumexsikkator eintrocknen wobei ein Rückstand von 3,68 g blieb.

In reinem Aceton ist die Löslichkeit ebenfalls so gering, dass sie durch Eintrocknen bestimmt wurde: 100 ccm ergaben 0,18 g Rückstand; bei 20 Wasser auf 80 Aceton beginnt dann wieder die Schichtenbildung.

Löslichkeit von Kaliumpermanganat.

Die Tatsache, dass $KMnO_4$ in Aceton löslich ist, wurde bereits von Péan de St. Gilles[1]) angegeben. In neuerer Zeit hat besonders F. Sachs[2]) auf diese Löslichkeit auf-

[1]) Ann. chim. phys. [3] **55**, 374.

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. **34**, 497.

merksam gemacht, die danach mehrfach bei präparativen Arbeiten mit Vorteil benutzt worden ist.

Einer genauen Untersuchung der Löslichkeit des Kaliumpermanganats im Aceton und Acetonwassergemischen stellte sich zuerst die Befürchtung entgegen, dass das $KMnO_4$ das Aceton oxydieren und dadurch grobe Fehler in der Bestimmung veranlassen würde. Zwar hatte Péan de St. Gilles in seiner oben zitierten Arbeit angegeben, dass $KMnO_4$ auf ganz reines Aceton ohne Einwirkung wäre; im Gegensatz dazu aber besagten spätere Arbeiten[3]), dass unter bestimmten Verhältnissen verschiedene Oxydationsprodukte nachgewiesen werden könnten. Es war daher nötig, Beobachtungen darüber anzustellen, ob die Oxydationswirkung des Permanganats auf Aceton so gross ist, dass eine Störung der Löslichkeitsbestimmungen zu erwarten war. Dabei zeigte sich, dass gewöhnliches Aceton selbst nach mehrmaliger Destillation beim Stehen mit $KMnO_4$ in Zimmertemperatur nach einiger Zeit Entfärbung ergab, was entweder darauf schliessen liess, dass das Aceton immer noch Verunreinigungen enthielt, oder dass das Aceton selbst oxydabel wäre. Es wurde nun das von Kahlbaum aus der Bisulfitverbindung hergestellte Aceton auf seine Oxydierbarkeit beim Stehen mit $KMnO_4$ geprüft. Es zeigte sich, dass bei Zimmertemperatur eine Einwirkung des Permanganats erst nach 24 Stunden in ganz geringem Grade zu bemerken war, so dass man erwarten konnte, dass man in diesem Aceton mit genügender Sicherheit Löslichkeitsbestimmungen würde ausführen können, wenn sich die Sättigung in nicht zu langer Zeit einstellte und die Temperatur möglichst tief gehalten wurde. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden also bei 13° durch ca. 15 stündiges Schütteln ausgeführt.

Das zu den Versuchen dienende Wasser wurde über $KMnO_4$ destilliert um die oxydablen Verunreinigungen des Wassers zu zerstören.

— —

[3]) Cochenhausen, Journ. prakt. Chem. [2] 166, 451. Daselbst weitere Literatur über diesen Gegenstand.

Das Kaliumpermanganat wurde durch Umkrystallisieren von Kahlbaumschem $KMnO_4$ aus heissem Wasser, Absaugen und Trocknung im Exsikkator gewonnen. Das so erhaltene Salz wurde durch Analyse auf Reinheit geprüft: 0,2406 g Salz wurden nach W. Herz[1]) mit Hydrazinsulfat reduziert und als Phosphat gefällt. Es wurden 0,2162 gr $Mn_2P_2O_7$ gefunden, was einem Prozentgehalt von 34,8 % Mn entspricht, während die Theorie 34,77 % verlangt.

Die Menge des gelösten $KMnO_4$ wurde durch Titration mit Mohrschem Salz festgestellt.

In der folgenden Tabelle steht unter „$^1/_5 KMnO_4$“ die Millimolmenge $^1/_5 KMnO_4$ in 100 ccm Lösung bei 13°.

Wasser	Aceton	$^1/_5 KMnO_4$
100	0	148,5
90	10	162,2
80	20	177,3
70	30	208,2
60	40	257,4
50	50	289,7
40	60	316,8
30	70	328,0
20	80	312,5
10	90	227,0
0	100	67,6

Die Löslichkeit steigt also bis zu einem Maximum, das bei einem Lösungsmittelgemisch von ca. 30 Wasser auf 70 Aceton liegt, und ist in reinem Aceton kleiner als in reinem Wasser.

Da Oxydationen in geringem Masse auch bei grösster Vorsicht nicht ganz zu vermeiden sind, so sind die angegebenen Löslichkeiten mit kleinen Ungenauigkeiten behaftet. Es zeigte sich bei fast allen Versuchen besonders an den Wänden der Schüttelgefässe eine deutliche Ausscheidung von braunen Manganoxyden.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **35,** 949.

Löslichkeit von Bernsteinsäure.

Die Angaben beziehen sich auf 20°. Die Bestimmung der gelösten Menge erfolgte durch Titration mit Lauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator.

Wasser	Aceton	$\frac{C_4H_6O_4}{2}$
100	0	107,8
90	10	127,4
80	20	155,8
70	30	186,7
60	40	225,4
50	50	254,3
40	60	275,7
30	70	278,5
20	80	265,3
10	90	201,9
0	100	51,5

Die Löslichkeiten steigen also bis zu einem Maximum an, das — ebenso wie beim $KMnO_4$ — bei ca. 30 Wasser auf 70 Aceton liegt.

Löslichkeitsangaben der Bernsteinsäure in Wasser liegen bereits vor. Miczynski[1]) gibt an, dass 100 Wasser 6,893 Teile Bernsteinsäure bei 20° lösen. Nach den erhaltenen Zahlen kann man berechnen, dass, da nach meiner Bestimmung das spezifische Gewicht der gesättigten Bernsteinsäurelösung in Wasser 1,0110 beträgt, 100 g Wasser 6,71 g Säure lösen. Eine Angabe von Lamouroux[2]) (5,8 Teile in 100 ccm bei 20°) ist sicher zu niedrig.

Löslichkeit von Borsäure.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 20° ausgeführt. Der Gehalt an Borsäure wurde nach Zusatz von Mannit mit Phenolphtaleïn als Indikator in bekannter Weise durch Titration gefunden. In der Tabelle sind die Bezeichnungen wie früher.

[1]) Monatsh. f. Chem. **7**, 265.

[2]) Compt. rend. **128**, 998.

Wasser	Aceton	$B(OH)_3$	s
100	0	79,15	1,0178
80	20	81,71	0,9968
70	30	83,35	0.98488
60	40	82,74	0,97060
50	50	81,61	0,95304
40	60	76,4	0,93322
30	70	67,62	0,90768
20	80	55,05	0.87890
0	100	8,06	0,79890

Die Löslichkeit der Borsäure steigt zunächst wenig an, um nach Erreichung eines Maximums bis zu einem sehr niedrigen Werte in reinem Aceton zu fallen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, dass die Löslichkeit der Borsäure in Wasser mit der Temperatur nicht unerheblich variiert. Bei 20° ist die Normalität der gesättigten Lösuug 0.7915, bei 13° 0,620 bei 25° 0,8999 (der letzte Wert in Übereinstimmung mit Auerbach[1]), während W. Herz[2]) früher bei 26° entsprechend 0,907 gefunden hatte.

Löslichkeit von Schwefel.

Schwefel ist in Aceton etwas löslich; seine Löslichkeit sinkt durch Wasserzusatz. Zur Löslichkeitsbestimmung geeigneter Schwefel wurde durch Umsetzung von Natriumsulfid und Natriumthiosulfat in salzsaurer Lösung hergestellt:

$$S_2O_3'' + 2S'' + 6H^{\cdot} = 3H_2O + 4S.$$

Die Bestimmung der gelösten Schwefelmenge erfolgte derart, dass ein abpipettiertes Quantum der Lösung im Vakuumexsikkator verdunstet und der Rückstand zur Wägung gebracht wurde. Die folgende Tabelle ist aber anders wie die früheren geschrieben, indem unter „Aceton" die Gewichtsprozente Aceton im Acetonwasserlösungsmittel und unter „S" die in 100 ccm Lösung enthaltenen Milligramm Schwefel stehen. Unter „s_1" befinden sich die spezifischen Gewichte

[1]) Z. anorg. Chem. **36,** 353.
[2]) Z. anorg. Chem. **33,** 355.

des Lösungsmittels, unter „s_2“ diejenigen der Lösung bei 25° bezogen auf Wasser von 4°.

Aceton	s_1	S	s_2
100	0.78682	65,0	0,78540
95,36	0,79267	45,0	0,79114
90,62	—	33,0	0,81654
85,38	0,83058	25,3	0,82958

Bei noch geringeren Acetonprozentgehalten werden die gelösten Schwefelmengen für einfache Bestimmungen zu gering.

Beachtenswert ist die Ausdehnung, welche bei der Auflösung des Schwefels in Aceton und Acetonwassergemischen stattfindet.

Anhang.

In der folgenden Tabelle stehen die spezifischen Gewichte einiger Acetonwassergemenge bei 25° bezogen auf Wasser von 4°:

Das Lösungsmittel bestand aus:

0	ccm	Aceton	und	100	Wasser	0,99707	spez.	G.
10	„	„	„	90	„	0,98574	„	„
20	„	„	„	80	„	0,97436	„	„
30	„	„	„	70	„	0,96164	„	„
40	„	„	„	60	„	0,94590	„	„
50	„	„	„	50	„	0,92896	„	„
70	„	„	„	30	„	0,88186	„	„
90	„	„	„	10	„	0,82328	„	„
100	„	„	„	0	„	0,78682	„	„

Die hier untersuchten Stoffe lassen sich bezüglich ihrer Löslichkeiten in zwei Gruppen einteilen, die erste umfasst KCl, KBr, NaCl, NH_4Cl, $Ba(OH)_2$, Rohrzucker und zeigt stetig ein Sinken der Löslichkeit mit steigendem Acetongehalt des Lösungsmittels; die zweite wird gebildet von $KMnO_4$, $C_4H_6O_4$ und $B(OH)_3$, deren Löslichkeit bei Zusatz von Aceton zum Lösungsmittel bis zu einem Maximum ansteigt, um dann wieder zu sinken. Die Löslichkeit ist in allen Fällen in Aceton geringer wie in Wasser. Eine besondere Stelle nimmt der Schwefel ein, der in Aceton, aber nicht in Wasser löslich ist.

II. Löslichkeit in Alkoholwassergemengen.

In Alkoholwassergemengen sind schon zahlreiche Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt worden. Bei den meisten hierher gehörigen Bestimmungen handelt es sich um Fälle, wo der gelöste Stoff im Wasser leicht, in Alkohol aber schwer löslich ist. Mich interessierte der umgekehrte Fall, einen Stoff zu untersuchen, der in Alkohol leicht und in Wasser schwer löslich ist, und dazu wählte ich das Quecksilberjodid.

Das zu den Versuchen benutzte Quecksilberjodid war z. T. von Kahlbaum bezogen, z. T. von mir selbst dargestellt worden durch Fällung von Sublimat mit Jodkalium, Dekantation des Niederschlages mit heissem Wasser und Trocknen im Vakuumexsikkator. Der Alkohol war sogenannter absoluter Alkohol, den ich zur vollständigen Trocknung über entwässertem Kupfersulfat stehen liess. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden derart ausgeführt, dass ein abpipettiertes Volumen der Lösung im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium verdunstet wurde, worauf der Rückstand zur Wägung kam. In der folgenden Tabelle stehen unter „Alkohol" die Gewichtsprozente des alkoholischwässerigen Lösungsmittels, unter „HgJ_2" die Millimolmenge und in Klammern die Grammenge gelösten Jodids in 100 ccm Lösung und unter „s" die spezifischen Gewichte der Lösungen bei 25° bezogen auf Wasser bei 4°.

Alkohol	HgJ_2	s
100	3,86 (1,754)	0,80325
95,82	2,56 (1,162)	0,80950
92,44	1,92 (0,873)	0,81536
86,74	1,38 (0,623)	0,82996
78,75	0,94 (0,425)	0,84654
67,63	0,45 (0,204)	0,87214

Bei noch grösserem Wasserzusatz wird die Löslichkeit bald so klein, dass sie nicht mehr gut bestimmbar ist.

Bei dieser Gelegenheit war es von Interesse, die Grösse des Molekulargewichts des Quecksilberjodids in absolutem

Alkohol festzustellen. Die bequemste Methode, um das Molekulargewicht eines Körpers in Alkohol festzustellen, ist die Bestimmung der Siedepunktserhöhung im Beckmann'schen Apparat. Das Molekulargewicht eines gelösten Körpers erhält man bekanntlich nach der Formel

$$M = K \frac{p}{\Delta}$$

worin K die molekulare Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels, [K = 12,085 für Alkohol[1])] p die in 100 g Lösungsmittel gelöste Grammenge des zu untersuchenden Körpers und Δ die Erhöhung des Siedepunktes bedeuten. — Bei dem vorliegenden Versuche wurde in 22,633 g Alkohol eine Menge von 0,4171 g HgJ_2 gelöst, p ist also gleich 1,843; die Siedepunktserhöhung betrug $\Delta = 0{,}052^0$. Für diese Werte von p und Δ erhält man aus der obigen Formel für das Molekulargewicht des HgJ_2 den Wert: M = 428,3.

Da das Molekulargewicht von HgJ_2 M = 453,9 ist, so befindet sich das in Alkohol gelöste HgJ_2 in monomolekularem und undissoziiertem Zustande.

III. Löslichkeit in Glycerinwassergemengen.

Das zu den Versuchen benutzte Glycerin war von Kahlbaum bezogen nnd hatte die spezifischen Gewichte

$$d_{25|25} = 1{,}2592$$
$$d_{25|4} = 1{,}2555.$$

Eine Elementaranalyse ergab, dass dieses Glycerin noch ca. 1,5 % Verunreinigungen enthielt, es zeigte ganz schwach saure Reaktion, die aber so gering war, dass sie bei den für die Löslichkeitsbestimmungen in Betracht kommenden Mengen vernachlässigt werden konnte. Ein reineres Glycerin zu gewinnen, war nicht möglich. Die spezifischen Gewichte von „reinem" Glycerin bei 15° und 20° sind von Gerlach[2])

[1]) Beckmann, Zeitschr. phys. Chem. **18,** 501.

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. **21,** 110: siehe auch Lenz, ebenda **19,** 302 und Struve, ebenda **39,** 95.

bereits bestimmt worden; aus seinen Zahlen ergibt sich durch Extrapolation für 25° dasselbe spezifische Gewicht, wie ich es gefunden habe.

Zuerst untersuchte ich die Löslichkeiten einiger Haloidsalze, deren Bestimmung wie bei den entsprechenden Versuchen in Acetonwassergemischen, durch Titration ihrer Anionen durch Ag.-Ionen mit CrO_4"-Ionen als Indikator erfolgte. In der nachstehenden Tabelle sind unter „G" die Gewichtsprozente Glycerin des Glycerinwasserlösungsmittels, unter „s" die spezifischen Gewichte der Lösungen bei 25° bezogen auf Wasser von 4° und unter den Salzformeln die gelösten Millimol in 100 ccm Lösung angegeben. Die Bestimmungen beziehen sich auf 25°.

G	KBr	s	KCl	s	NaCl	s	NH_4Cl	s
0	481,3	1,3793	424,5	1,1800	545,6	1,1960	585,1	1,0793
13,28	444,3	1,3704	383,4	1,1848	501,1	1,2048	544,6	1,0947
25,98	404,0	1,3655	339,3	1,1935	448,4	1,2133	502,9	1,1127
45,36	340,5	1,3594	271,4	1,2106	370,2	1,2283	434,4	1,1452
54,23	310,4	1,3580	238,5	1,2189	333,9	1,2381	403,5	1,1606
83,84	219,25	1,3603	149,0	1,2590	220,8	1,2696	291,4	1,2225
100	172,65	1,3691	110,6	1,2860	167,1	1,2964	228,4	1,2617

Bei allen Salzen sinkt also in gleicher Weise die Löslichkeit, doch ist sie stets auch in reinem Glycerin noch recht beträchtlich. Bemerkenswert ist das anfängliche Sinken und nachherige Wiederansteigen des spezifischen Gewichtes der Lösungen des Bromkaliums.

Wie aus nachstehender Zeichnung ersichtlich ist, bilden die Löslichkeitskurven der vier Salze annähernd gerade Linien. Die Kurve für die Löslichkeit des Salmiaks zeigt die geringste Neigung gegen die Abszissenachse. Diese Erscheinung ist vielleicht folgendermassen zu erklären: Wie bereits in der Einleitung erwähnt, gehört der Salmiak zu den wenigen Körpern, deren Löslichkeit durch Verringerung des Dampfdruckes vermehrt wird. Nun wird aber durch Glycerinzusatz der Dampfdruck des Lösungsmittels erniedrigt, infolgedessen

kann die Löslichkeit des NH_4Cl bei vermehrtem Glyceringehalt nicht so schnell abnehmen, wie die der anderen drei Salze, deren Kurven daher steiler erscheinen als die Löslichkeitskurve des Salmiaks.

Löslichkeit der Bernsteinsäure.

Die Löslichkeit wurde durch Titration mit Phenolphtaleïn als Indikator bestimmt. Die Tabelle bezieht sich auf 25° und ist wie vorher geschrieben.

Die Löslichkeit sinkt stetig mit steigendem Glyceringehalt und ist auch in reinem Glycerin nicht unbeträchtlich.

G	$^1/_2 C_4H_6O_4$	s
0	133,4	1,0213
7,15	128,2	1,0407
20,44	118,3	1,0644
31,55	109,7	1,0897
40,95	105,8	1,1120
48,70	99,9	1,1298
69.20	88,5	1,1804
100	74,6	1,2530

Löslichkeit der Borsäure.

Die Titration der Borsäure ist bekanntlich nur möglich, wenn ihren Lösungen Mannit oder Glycerin zugesetzt wird, da die freie Säure zu schwach ist, um deutlich den Endpunkt der Titration erkennen zu lassen. Dagegen sind die komplexen Mannit- oder Glycerinborsäuren stärker und lassen die direkte Titration mit Lauge und Phenolphtaleïn als Indikator zu. Obgleich es sich hier um Glycerinwasserlösungen handelte, wurde trotzdem stets noch Mannit zugesetzt, um sicher richtige Titrationswerte zu erhalten. Die Tabelle bezieht sich auf 25° und ist wie die früheren geschrieben.

G	$B(OH)_3$	s
0	90,1	1,0170
7,15	90,1	1,0379
20,44	90,6	1,0629
31,55	92,9	1,0897
40,95	97,0	1,1130
48,7	103,0	1,1328
69,2	140,2	1,1871
100	390,3	1,2719

Die Löslichkeit der Borsäure bleibt also bei dem ersten Glycerinzusatz unverändert, während sie mit höherem Glyceringehalt dauernd wächst. (Der Löslichkeitswert für 7,15 Gewichtsprozent Glycerin liegt wahrscheinlich etwas niedriger als oben angegeben bei 90,06 [Mittel mehrerer Versuche], so dass also zuerst ein geringes Sinken der Löslichkeit stattfinden würde). Das Anwachsen der Löslichkeit entspricht der oben erwähnten Bildung der Glycerinborsäure. Ein ähnliches Steigen der Löslichkeit der Borsäure beobachteten W. Herz[1]) in Weinsäurelösungen und P. Mueller[2]) in zahlreichen organischen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln.

Löslichkeit von Jod.

Die Bestimmung des gelösten Jods erfolgte durch Titration mit Natriumthiosulfat. Die für 25° geltende Tabelle ist wie die früheren geschrieben. Die neben den Millimolzahlen für Jod stehenden eingeklammerten Werte sind die entsprechenden Grammmengen.

G	J	s
0	0,24 (0,0304)	0,9979
7,15	0,27 (0,0342)	1,0198
20,44	0,38 (0,0482)	1,0471
31,55	0,49 (0,0621)	1,0750
40,95	0,69 (0,0875)	1,0995
48,7	1,07 (0,135)	1,1207
69,2	2,2 (0,278)	1,1765
100	9,7 (1,223)	1,2646

[1]) Z. anorg. Chem. **34**, 205.

[2]) Inauguraldissertation, Breslau 1905.

Die Löslichkeit ist in Wasser sehr gering, in Glycerin auch nicht erheblich, aber doch viel höher.

Löslichkeit von Calciumhydroxyd.

Das zu den Versuchen benutzte Calciumhydroxyd war aus Marmor hergestellt und von Kahlbaum bezogen worden. Bei den höchsten Glycerinkonzentrationen setzte sich das überschüssige Calciumhydroxyd nur sehr schwer ab und war auch nach dreiwöchentlichem Stehen noch nicht völlig zu Boden gesunken, so dass diese Versuche keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen. Die Bestimmung erfolgte durch Titration. Die Tabelle bezieht sich auf 25°.

G.	$^1/_2$ $Ca(OH)_2$	s
0	4,30	1,0003
7,15	8,13	1,0244
20,44	14,9	1,0537
31,55	22,5	1,0842
40,95	40,1	1,1137
48,7	44,0	1,1356
69,2	95,8	1,2072

Die Löslichkeit steigt also mit wachsendem Glyceringehalt sehr bedeutend.

Anhang.

In der folgenden Tabelle stehen die spezifischen Gewichte einiger Glycerinwassergemenge bei 25° bezogen auf Wasser von 4°.

Das Lösungsmittel enthielt:

7,15	Gew.-Prozent	Glycerin	1,0193	spez.	Gew.
13,28	„	„	„	1,0279	„	„
20,44	„	„	„	1,0470	„	„
25,98	„	„	„	1,0587	„	„
31,55	„	„	„	1,0737	„	„
40,95	„	„	„	1,0990	„	„
45,36	„	„	„	1,1087	„	„

48,7	Gew.-Prozent	Glycerin	1,1192	spez.	Gew.
54,23	„	„	1,1334	„	„
69,2	„	„	1,1738	„	„
83,84	„	„	1,2112	„	„
100	„	„	1,2555	„	„

IV. Schussfolgerungen.

Für die Löslichkeiten in Alkoholwassergemengen hat vor einigen Jahren Bodländer[1]) für solche Stoffe, die nur in Wasser und nicht in Alkohol löslich sind die Beziehung

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = \text{Konstant}$$

aufgestellt, wobei W die Grammenge Wasser und S die Grammenge gelöster Substanz für 100 ccm. Lösung bedeuten.

Da bei den von mir angestellten Löslichkeitsversuchen in einigen Fällen die gelösten Stoffe auch nur in einem von beiden Lösungsmitteln löslich sind, untersuchte ich, in wie weit der Bodländersche Ausdruck auch für diese Versuche Geltung hat.

In der folgenden Tabelle stehen unter „Wasser“ und „Aceton“ die Kubikcentimetermengen Wasser bezw. Aceton, die in 100 ccm. des Lösungsmittels enthalten sind, unter den chem. Formeln die Werte für den Bodländerschen Ausdruck.

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}}.$$

Wasser	Aceton	KBr	NH_4Cl	Rohrzucker
100	0	22,6	24,3	9,7
90	10	—	21,1	—
80	20	19,7	22,8	10,1
70	30	18,9	22,0	9,5
60	40	17,7	20,6	10,2
55	45	—	—	10,5

[1]) Z. phys. Chem. **7**, 308.

Wasser	Aceton	KBr	NH_4Cl	Rohrzucker
50	50	16,5	Schichtenbildg.	Schichtenbildg.
40	60	15,2		
30	70	13,3		
20	80	11,4		

Die folgende Tabelle ist ebenso geschrieben wie die vorhergehende; unter G stehen aber die Gewichtsprozente Glycerin des Lösungsmittels. In diesen beiden Fällen habe ich den dem Bodländerschen Quotienten analogen Ausdruck $\frac{\text{Glycerin}}{\sqrt[3]{S}}$ berechnet, indem ich die Tatsache berücksichtigte, dass hier Glycerin (und nicht das Wasser) der lösende Bestandteil ist.

G	Jod	$Ca(OH)_2$
7,15	32,7	10,9
20,44	59,2	26,1
31,55	85,5	36,0
40,95	100,5	39,4
48,7	106,2	47,7
69,2	124,0	53,5
100	117,0	—

Aus den beiden Tabellen geht hervor, dass sich in den fünf für diese Frage in Betracht kommenden Fällen nur bei zwei Stoffen, nämlich NH_4Cl und Rohrzucker eine genügende Konstanz des Bodländerschen Ausdruckes zeigt.

Bei der kritischen Betrachtung des von mir gesammelten Tatsachenmaterials fiel mir nun auf, dass sich eine annähernde Konstanz für die Löslichkeitsgemenge mittlerer Konzentration durch Berechnung des Ausdruckes

$$\frac{(S + A)W}{S + A - W}$$

ergibt, wobei S die in 100 ccm. Lösung befindliche Substanzmenge, A die entsprechende Glycerin- oder Acetonmenge und W die entsprechende Wassermenge in Grammen darstellt.

Dieser Ausdruck behält seine Gültigkeit auch für die Fälle, wo der zu lösende Stoff in beiden Lösungsmitteln löslich ist.

In den folgenden Tabellen, die aus den oben erwähnten Löslichkeitstabellen berechnet sind, stehen unter G die Grammprozente Glycerin im Lösungsmittel, unter der chemischen Formel die Werte des Ausdrucks

$$\frac{(S + A)W}{S + A + W}$$

für den durch die Formel ausgedrückten Körper.

Tabelle I.

G	KBr	KCl	NaCl	NH_4Cl
0	33,5	23,2	23,4	22,3
13,28	34,1	26,6	28,8	25,3
25,98	34,1	28,9	29,5	27,3
45,36	32,3	30,0	30,4	28,1
54,23	30,5	29,2	29,5	27,3
83,84	16,5	16,8	16,8	15,8

Tabelle II.

G	$C_4H_6O_4$	$B(OH)_3$	J	$Ca(OH)_2$
0	7,3	—	—	—
7,15	12,5	11,1	6,9	7,1
20,44	23,0	20,4	17,3	17,4
31,55	24,9	24,9	23,3	23,6
40,95	27,4	27,4	26,6	27,0
48,7	28,2	28,3	28,0	28,4
69,2	24,5	24,3	25,1	25,4

Die Zahlen erweisen bei den Haloidsalzen die annähernde Geltung der Konstanz von 0% Glycerin in der Lösung bis zu etwa 55% Glyceringehalt und in Tabelle II von 20% bis 70% Glyceringehalt. Ausserdem ist in allen Fällen ein stetiges Auf- und Absteigen vorhanden, das über ein Maximum führt. Bemerkenswert ist die Uebereinstimmung der

Zahlen für die drei Chloride in Tab. I, der beiden Säuren in Tabelle II und des Jods und Calciumhydroxyds ebenda, welche letztere beide in Wasser kaum, in Glycerin aber recht erheblich löslich sind.

In der nun folgenden Tabelle III steht unter „Aceton“ die Kubikcentimetermenge Aceton in 100 ccm. Lösungsmittel und unter der chemischen Formel die Werte des obigen Ausdrucks für die entsprechende Verbindung.

Tabelle III.

Aceton	$B(OH)_3$	NH_4Cl	Rohrzucker	KBr
0	—	22,3	29,2	33,5
10	—	23,4	—	—
20	16,3	24,2	27,6	31,5
30	20,4	24,8	27,1	31,8
40	23,9.	24,8	26,6	28,9
	für 46,5 Aceton:		f. 45 Aceton:	
50	26,5	24,5	26,0	26,9
60	22,9	Schichtenbildg.	Schichtenbildg.	24,2
70	20,2			20,5
80	17,2			15,6
90	—			8,9

Der Ausdruck lieferte angenäherte Konstanz für Borsäure bei einem Acetongehalt von 30—70%, bei NH_4Cl und Zucker innerhalb des untersuchten Gebietes und stimmt am schlechtesten beim Bromkalium.

Auch für die von Bodländer in Alkoholwassergemischen angestellten und bereits erwähnten Versuche habe ich den obigen Ausdruck berechnet und folgende Resultate erhalten:

In den folgenden Tabellen bedeuten die unter A, W und S stehenden Zahlen die in 100 ccm. Lösung enthaltene Menge Alkohol, Wasser bezw. gelöster Körper in Grammen. Unter K befinden sich die Werte für den oben erwähnten Ausdruck.

Tabelle IV.

Rohrzucker bei 14°.

A	W	S	K
0	45,1	87,5	29,8
3,91	44,82	81,5	29,4
8,52	43,83	74,5	28,7
13,74	41,87	67,9	27,7
20,24	40,38	58,0	26,7
28,13	38,02	47,1	25,3
37,64	34,47	33,9	23,4
49,28	29,57	18,8	20,1
61,15	21,94	6,6	16,6
71,18	12,83	0,9	7,8

Tabelle V.

$NaNO_3$ bei 16,5°.

A	W	S	K
0	75,25	62,20	34,0
6,16	70,82	54,64	32,8
11,60	68,10	46,06	31,3
16,49	65,04	39,87	30,2
22,17	61,67	32,31	29,0
32,22	52,92	23,41	27,2
37,23	48,50	19,85	26,3
43,98	42,78	13,74	24,6
52,60	32,13	9,47	21,2
60,00	25,65	4,65	18,4
63,16	21,31	1,63	16,1

Tabelle VI.

KNO_3 bei 17,7°.

A	W	S	K
0	90,00	24,85	19,5
9,06	83,10	15,39	18,9
23,33	69,81	8,06	21,6
37,53	54,21	4,11	23,5
42,98	48,15	3,37	23,6
51,23	27,32	1,95	18,1
61,65	24,74	0,83	17,8
69,60	13,95	0,20	11,6

Tabelle VII.

$(NH_4)_2SO_4$ bei 15°.

A	W	S	K
	Untere Schichten		
0	71,43	52,97	30,4
8,85	68,26	40,64	28,7
10,62	67,70	38,29	28,4
11,29	67,34	37,92	27,8
11,42	66,54	39,39	28,7
	Obere Schichten		
41,37	48,47	5,45	23,8
41,97	47,17	5,19	23,4
44,20	45,95	4,97	23,8
44,27	45,61	4,51	23,6
52,64	36,78	1,56	22,0
62,61	24,60	0,30	17,7
67,04	18,36	0,09	14,4

Tabelle VIII.

NaCl bei 13°.

A	W	S	K
0	88,70	31,60	23,3
11,81	78,41	23,26	24,2
15,99	74,64	20,81	24,6
19,39	71,45	18,86	24,9
24,95	65,80	16,23	25,4
32,33	57,96	12,66	25,3
40,33	49,34	9,13	24,7
49,28	38,54	5,93	22,6
57,91	29,37	3,47	19,9
63,86	21,62	1,52	16,5
72,26	11,24	0,50	9,9

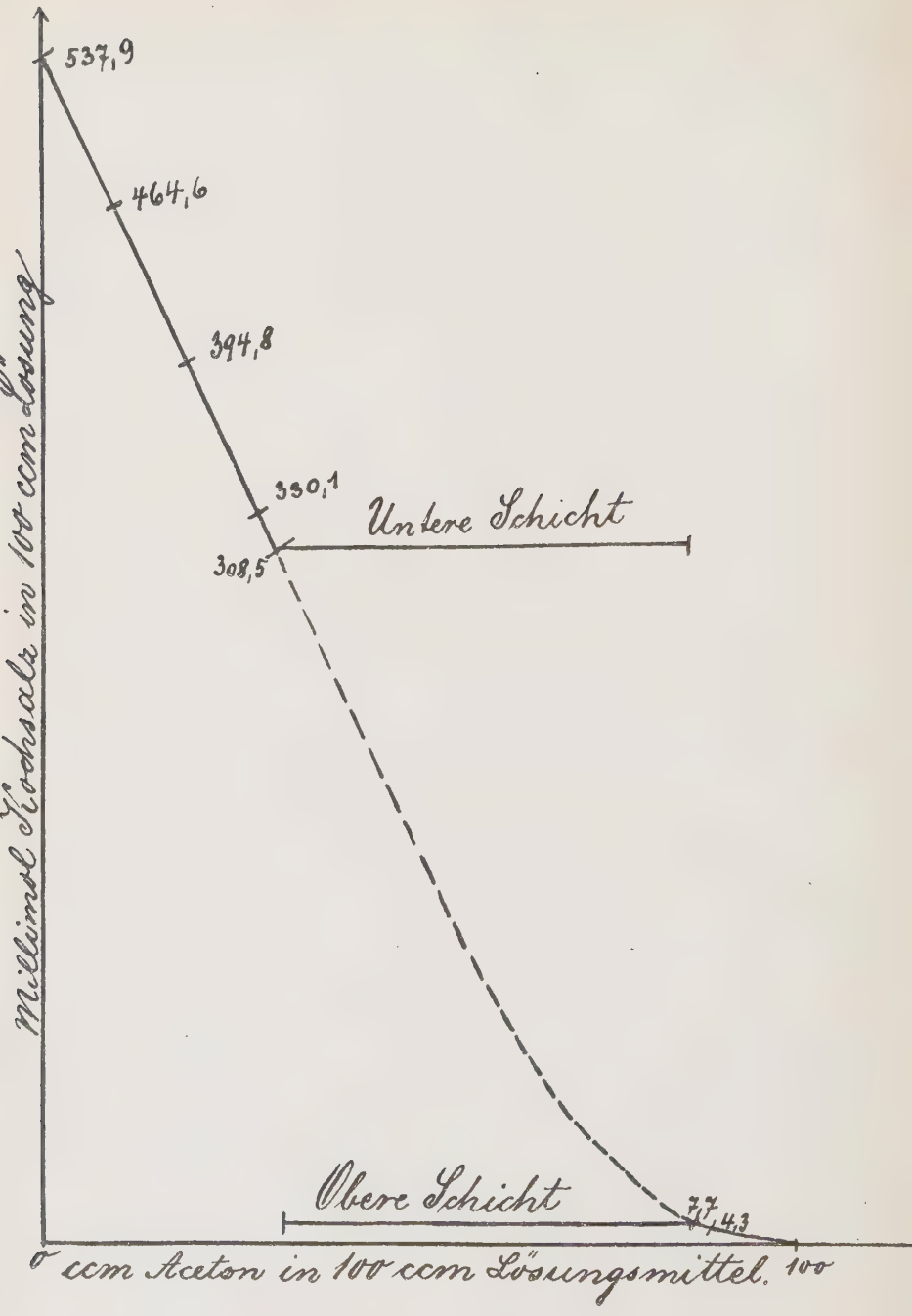
Tabelle IX.
KCl bei 14,5°.

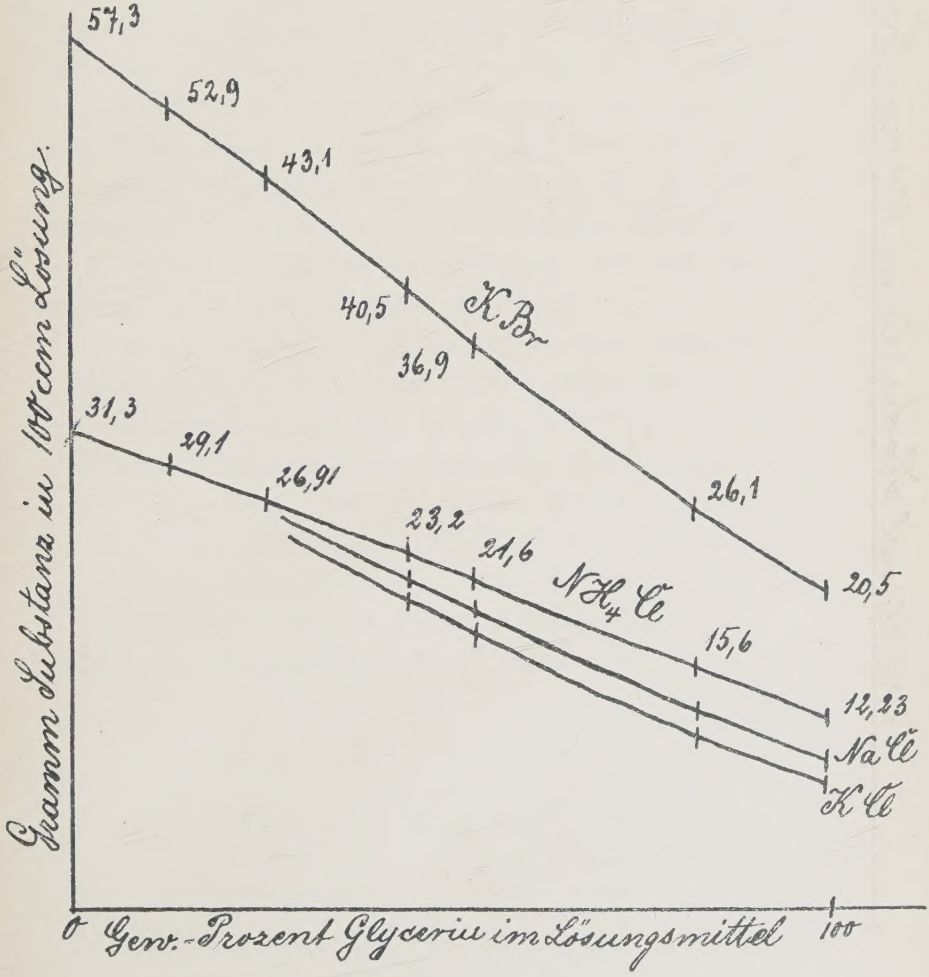
A	W	S	K
0	88,10	29,10	21,4
2,79	85,78	26,85	22,1
4,98	84,00	24,67	21,9
10,56	79,63	20,56	22,4
15,57	75,24	17,24	23,8
20,66	70,52	14,27	24,3
24,25	67,05	13,25	24,1
40,42	50,18	6,35	24,2
48,73	40,60	3,82	23,9
68,63	15,55	0,30	12,7

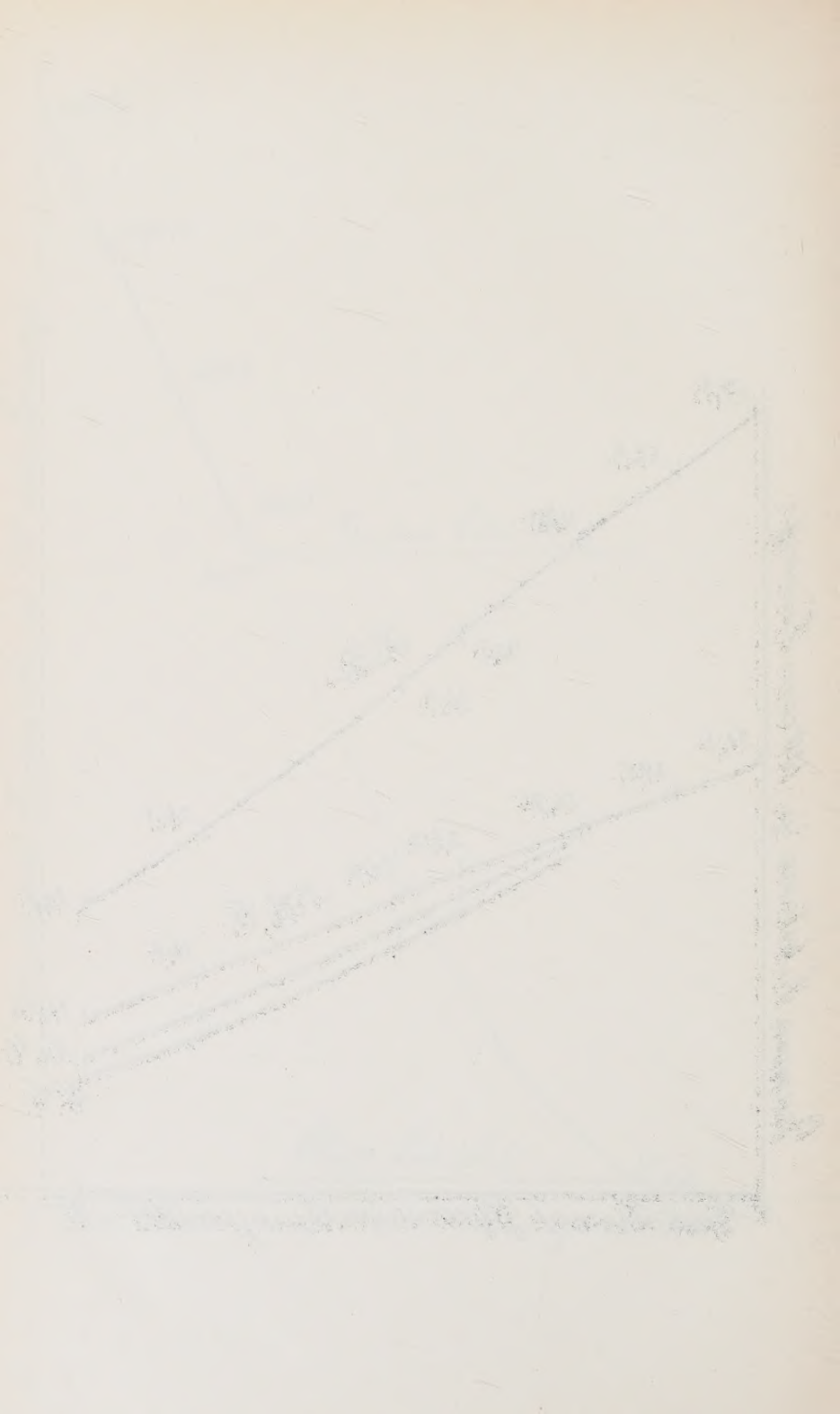
Auch hier zeigt sich innerhalb gewisser Konzentrationsgebiete eine genügende Uebereinstimmung der von mir aufgestellten Konstanten.

Dagegen wird der Ausdruck gar nicht konstant (ebensowenig wie der Bodländersche) bei der Lösung von Barythydrat in Acetonwassergemengen und von Quecksilberjodid in Alkoholwassergemengen. Im ersteren Falle handelt es sich wahrscheinlich um eine Anomalie infolge des Krystallwassergehalts, im anderen Falle sind die Versuche deswegen für die Ausrechnung nicht geeignet, weil die Löslichkeiten nur für stark alkoholische Gemenge gut bestimmbar sind und nicht für die Löslichkeitsgemenge mittlerer Konzentration, die für meine Konstante vornehmlich in Betracht kommen.

In wie weit diesem Ausdruck eine reale Bedeutung zukommt, kann man aus dem vorliegenden Tatsachenmaterial nicht ersehen. Dazu bedarf es noch einer Erweiterung der von mir angestellten Versuche; ausserdem müsste auch untersucht werden, in wie weit der Wert des Ausdruckes durch die Temperatur beeinflusst wird.


537,9
464,6
394,8
330,1
308,5
Untere Schicht
Obere Schicht
7,7
4,3
Millimol Kochsalz in 100 ccm Lösung
0 ccm Aceton in 100 ccm Lösungsmittel. 100


Gramm Substanz in 100 ccm Lösung.
57,3
52,9
43,1
40,5
36,9
K Br
26,1
20,5
31,3
29,1
26,91
23,2
21,6
NH4 Cl
15,6
12,23
Na Cl
K Cl
0
Gew.-Prozent Glycerin im Lösungsmittel
100



Lebenslauf.

Ich, Max Knoch, evangelischer Konfession, wurde als Sohn des verstorbenen Stationsvorstehers und Oberleutnants d. L. Richard Knoch und seiner Gattin Ernestine, geborenen Theinert, am 28. Dezember 1878 zu Langewiese Kreis Oels in Schlesien geboren. Bis Ostern 1889 besuchte ich die Volksschule, von da ab das ehemalige Realgymnasium zum heiligen Geist zu Breslau, das ich Ostern 1900 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Nachdem ich ein Jahr kaufmännisch tätig gewesen war, liess ich mich Ostern 1901 an der hiesigen Universität immatrikulieren, um mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen.

Am 14. Dezember 1903 bestand ich das chemische Verbandsexamen, am 6. Dezember 1905 das Examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Bohn, Ebbinghaus, Freudenthal, Gürich, Herz, Hintze, Kükenthal, Ladenburg, Lummer, O. E. Meyer, Neumann, Pax, Rosanes, Sachs, Schäfer, Stern.

Ihnen allen sage ich meinen verbindlichsten Dank.

Thesen.

1) Die Existenz von Hydraten in Lösungen ist sehr wahrscheinlich.
2) Für die Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen können ausser der Diffusionsgeschwindigkeit noch andere Faktoren von Bedeutung werden.
3) Das Gesetz von der Erhaltung der Energie wird durch die an den radioaktiven Stoffen beobachteten Erscheinungen nicht in Frage gestellt.